

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-111460

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl. H05B 33/14
G09K 11/06

(21)Application number : 09-271824

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1997

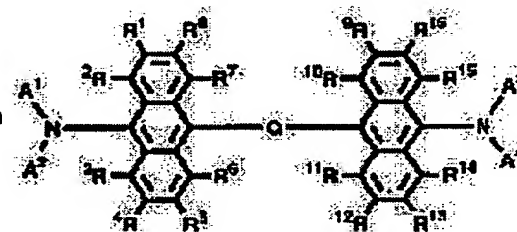
(72)Inventor : OKUTSU SATOSHI
TAMANO MICHIKO
ONIKUBO SHIYUNICHI
MAKI SHINICHIRO
ENOKIDA TOSHIO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having high luminous brightness and long luminescent life by using a specified material for the organic electroluminescent element.

SOLUTION: This material to be used for an organic electroluminescent element is defined by the formula. In the formula, A1-A4 are independently an optionally substituted alkyl group, a monocyclic group, a condensed polycyclic group, A1, A2 and A3, A4 may respectively form a condensed polycyclic group having nitrogen atom as a bonding element, R1-R16 are independently hydrogen atom, a halogen atom, cyano group, nitro group, an optionally substituted alkyl group, an alkoxyl, an aryloxy group, an alkylthio group, an arylthio group, a monocyclic group, a condensed polycyclic group, and amino group; and Q for a divalent bonding group to which a cyclic group or a plurality of cyclic groups are bonded and may or may not have a substituent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-111460

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

B

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-271824

(22) 出願日 平成9年(1997)10月6日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

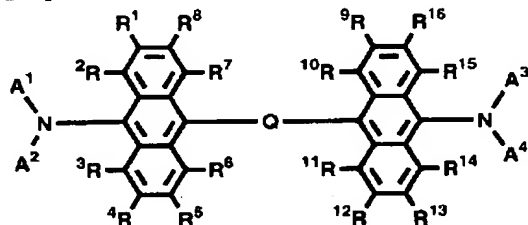
(57) 【要約】

【課題】 高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子材料、および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、 $A^1 \sim A^4$ はアルキル基、単環基、縮合多環基、または A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 が一体となって窒素原子を結合手とする縮合多環基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキ

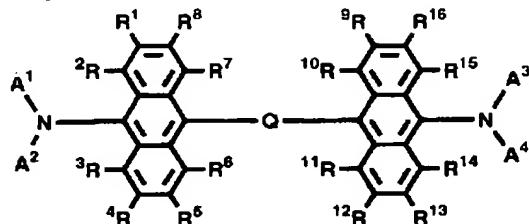
ル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、単環基、縮合多環基、アミノ基を表す。 Q は、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。〕

【特許請求の範囲】

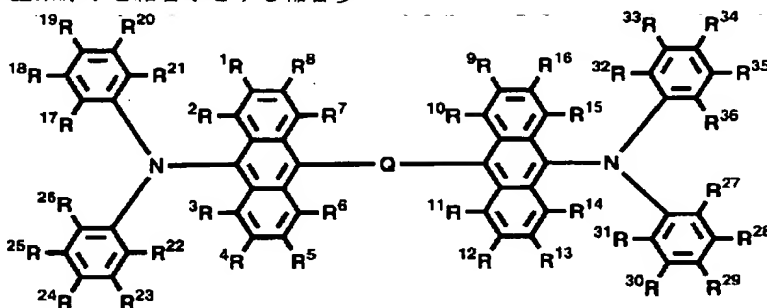
【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

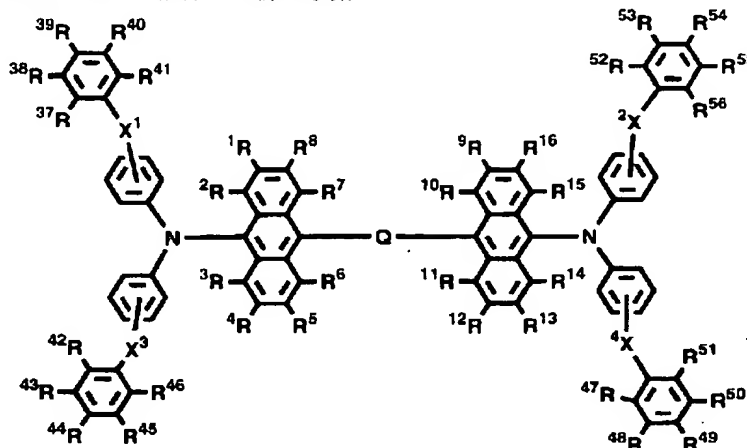
【化1】



〔式中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、または A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 が一体となって窒素原子を結合手とする縮合多



〔式中、 $R^1 \sim R^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環



〔式中、 $R^1 \sim R^{16}$ および $R^{37} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の

環基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。）。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。〕

【請求項2】 下記一般式〔2〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔2〕

【化2】

を形成してもよい。）。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。〕

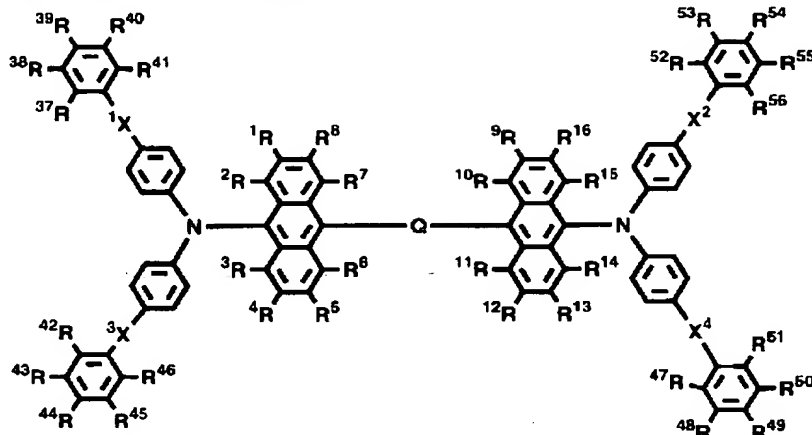
【請求項3】 下記一般式〔3〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔3〕

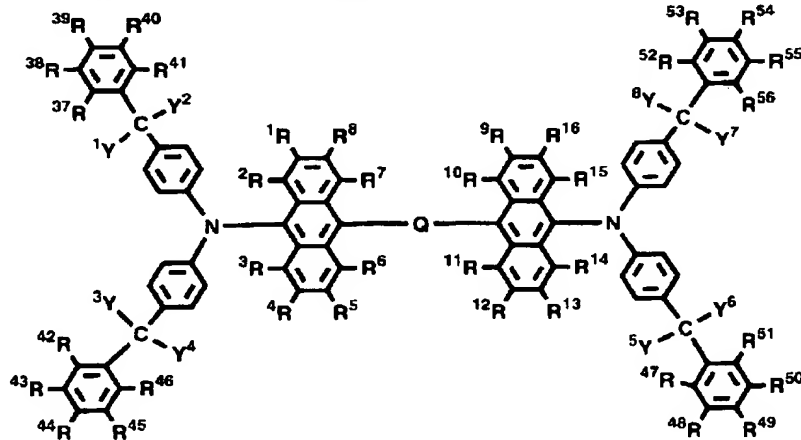
【化3】

アルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環

基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい（隣接した基同志で結合して新たな環を形成してもよい。）。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、 $C \equiv C$ 、 $CZ^1 = CZ^2$ 、 SO_2 、 $(CH_2)_x - O - (CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に水素原子、



〔式中、 $R^1 \sim R^{16}$ および $R^{37} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同志で結合して新たな環を形成してもよい。）。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、 $C \equiv C$ 、 $CZ^1 = CZ^2$ 、 SO_2 、 $(CH$



〔式中、 $R^1 \sim R^{16}$ および $R^{37} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の

シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表し、x および y は、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x + y = 0$ となることはない。〕

【請求項4】 下記一般式〔4〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔4〕

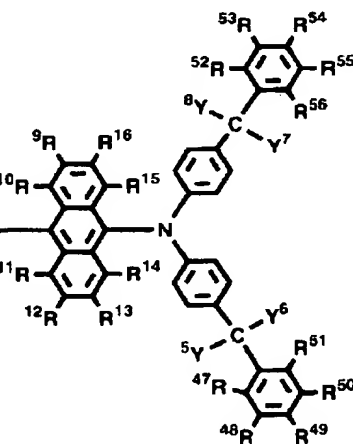
〔化4〕

2) $x - O - (CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表し、x および y は、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x + y = 0$ となることはない。〕

30 【請求項5】 下記一般式〔5〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔5〕

〔化5〕



アルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環

基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同士で結合して新たな環を形成してもよい。）。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。Y¹～Y⁸は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。]

【請求項6】一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1～5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1～5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】発光層と陰極との間に1～4層の電子注入層および電子輸送層を形成することを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】発光層と陽極との間に1～4層の正孔注入層および正孔輸送層を形成することを特徴とする請求項7または8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、

アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。

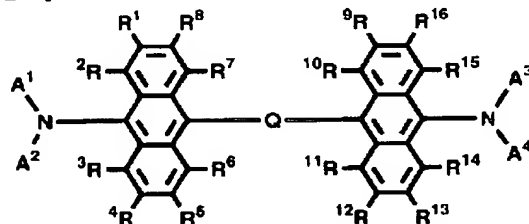
一般式[1]

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率がよく、発光寿命の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で示される化合物の少なくとも一種の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の発光効率がよく、発光寿命も優れていることを見だし本発明に至った。

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

一般式[1]

【化6】

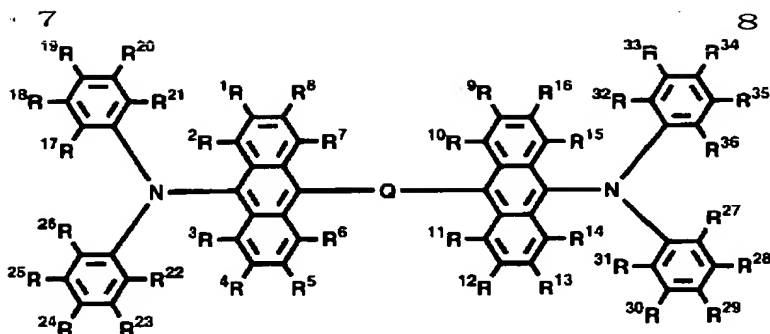


30 【式中、A¹～A⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、またはA¹とA²、A³とA⁴が一体となって窒素原子を結合手とする縮合多環基を表す。R¹～R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。（隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。）。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。]

【0004】更に本発明は、下記一般式[2]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

一般式[2]

【化7】



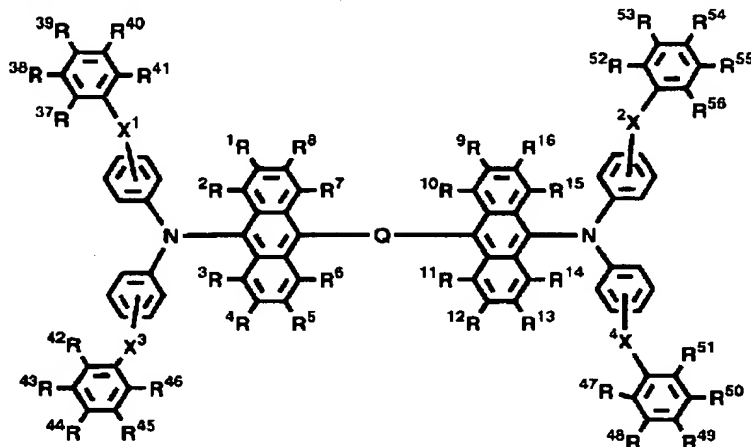
〔式中、R¹～R³⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環

を形成してもよい。〕。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。〕

【0005】更に本発明は、下記一般式〔3〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

一般式〔3〕

〔化8〕



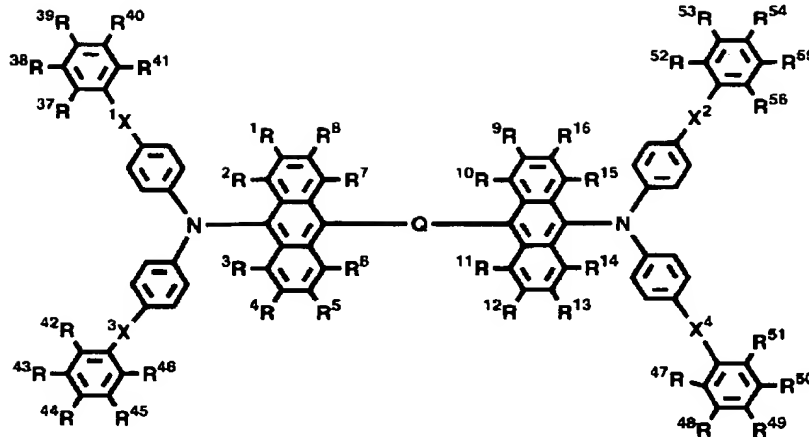
〔式中、R¹～R¹⁶およびR³⁷～R⁵⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同志で結合して新たな環を形成してもよい。）。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、O、S、C=O、C≡C、CZ¹=CZ²、SO₂、(CH

2) x-O-(CH₂)_y、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、Z¹およびZ²は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表し、xおよびyは、それぞれ0～20の正の整数を表すが、x+y=0となることはない。〕

【0006】更に本発明は、下記一般式〔4〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

一般式〔4〕

〔化9〕



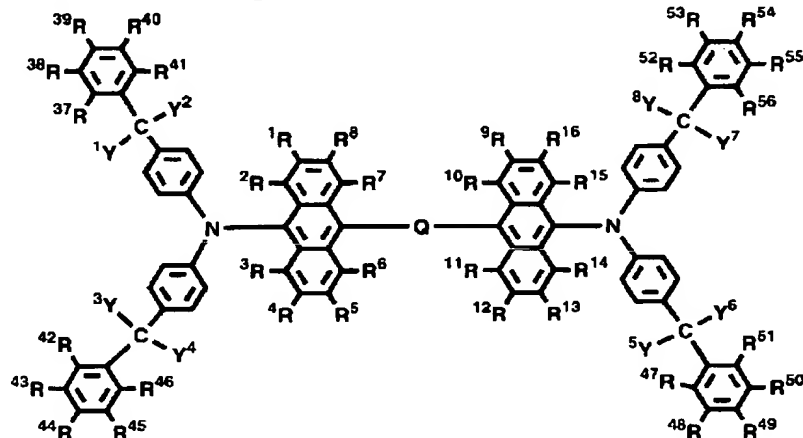
〔式中、 $R^1 \sim R^{16}$ および $R^{37} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同志で結合して新たな環を形成してもよい。）〕。Qは、環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、C≡C、 $CZ^1 = CZ^2$ 、 SO_2 、(CH

2) $x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表し、 x および y は、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。]

【0007】更に本発明は、下記一般式〔5〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

一般式〔5〕

〔化10〕



〔式中、 $R^1 \sim R^{16}$ および $R^{37} \sim R^{56}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同志で結合して新たな環を形成してもよい。）〕。Qは環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。 $Y^1 \sim Y^8$ は、置換もしくは未置換の炭

素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。]

【0008】更に本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が一般式〔1〕～〔5〕いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0009】更に本発明は、一対の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロル

ミネッセンス素子において、発光層が一般式〔1〕～〔5〕いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0010】更に本発明は、発光層と陰極との間に1～4層の電子注入層および電子輸送層を形成することを特徴とする上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0011】更に本発明は、発光層と陽極との間に1～4層の正孔注入層および正孔輸送層を形成することを特徴とする上記記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明実施の形態】

【0012】一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物の $R^1 \sim R^{32}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。

【0013】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物の $R^1 \sim R^{32}$ のハロゲン原子の具体例としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素があり、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等があり、シクロアルキルの具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等がある。

【0014】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物の $R^1 \sim R^{32}$ のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等があり、アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等がある。

【0015】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物の $R^1 \sim R^{32}$ のアルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等があり、アリールチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニ

ルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等がある。

【0016】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物の $R^1 \sim R^{32}$ の単環基としてはフェニル基、チオニル基、チオフェニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダジアゾリル基等がある。

【0017】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物の $R^1 \sim R^{32}$ の縮合多環基としては、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキサン基、モルフォリン基等がある。

【0018】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物の $R^1 \sim R^{32}$ のアミノ基の具体例としては、アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、フェニルアミノ基、(3-メチルフェニル)アミノ基、(4-メチルフェニル)アミノ基、フェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ジ(4-メチルビフェニル)アミノ基、ジ(3-メチルフェニル)アミノ基、ジ(4-メチルフェニル)アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス[4-(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基等がある。

【0019】また、 $R^1 \sim R^{32}$ の隣接する基同士で、それぞれ互いに結合して、フェニル環、ナフチル環、アントリル環、ピレニル環、カルバゾール環、ベンゾピラニル環、シクロヘキシル環等の飽和もしくは不飽和環を形成してもよい。

【0020】一般式〔1〕の化合物の $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、または A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 が一体となって窒素原子を結合手とする縮合多環基を表す。アルキル基、単環基、縮合多環基の具体例は、前記の $R^1 \sim R^{56}$ で記

述したアルキル基、単環基、縮合多環基が挙げられる。

【0021】一般式〔1〕の化合物の A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 とが一体となってカルバゾール基、フェノチアジン基、アクリドン基のような窒素原子を含む縮合多環基を形成してもよい。

【0022】本発明における一般式〔3〕および〔4〕で表される化合物の $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、 $CZ^1 = CZ^2$ 、 $C \equiv C$ 、 SO_2 、 $(CH_2)_x - O - (CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。ここで、xおよびyは、それぞれ0～20の正の整数を表すが、 $x + y = 0$ となることはない。また、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。アルキル基、単環基、縮合多環基の具体例は、前記の $R^1 \sim R^{56}$ で記述したアルキル基、単環基、縮合多環基が挙げられる。置換もしくは未置換のアルキレン基としては炭素数1～20のアルキレン基もしくはその置換体、置換もしくは未置換の脂肪族環残基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、メチルシクロヘキシル環、シクロヘプチル環等の炭素数5～7の脂肪族環の2価の残基が挙げられる。 $X^1 \sim X^4$ の置換アルキレン基また

は置換脂肪族環残基の置換基としては $R^1 \sim R^{56}$ で示した置換基がある。 $X^1 \sim X^4$ の置換アルキレン基として好ましいものは、2-フェニルイソプロピレン基、ジクロロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ベンジレン基、 α -フェノキシベンジレン基、 α, α' -ジメチルベンジレン基、 α -ベンジルオキシベンジレン基などが挙げられる。

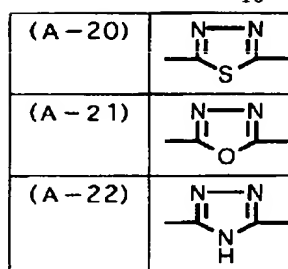
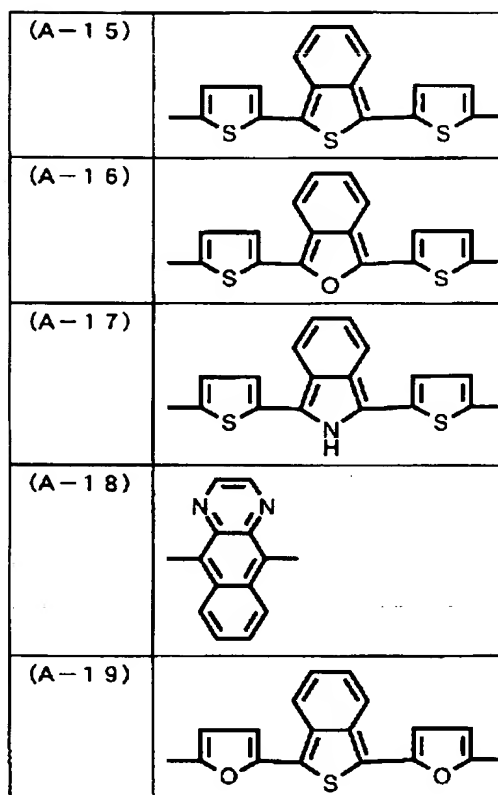
【0023】本発明における一般式〔5〕で表される化合物の $Y^1 \sim Y^8$ は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16の単環基、縮合多環基を表す。アルキル基、単環基、縮合多環基の具体例は、前記の $R^1 \sim R^{56}$ で記述したアルキル基、単環基、縮合多環基が挙げられる。

【0024】本発明における一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物のQは環基または複数の環基が結合した2価の結合基を表し、置換基を有しても有さなくてもよい。環基は、単環基または縮合多環基であり、これらの具体例は、前記の $R^1 \sim R^{56}$ で記述した単環基、縮合多環基の相当する2価の基が挙げられる。以下に、Qの代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0025】

【表1】

(A-1)		(A-9)	
(A-2)		(A-10)	
(A-3)		(A-11)	
(A-4)		(A-12)	
(A-5)		(A-13)	
(A-6)		(A-14)	
(A-7)			
(A-8)			



【0027】本発明におけるQの環基、およびA¹～A⁴のアルキル基、単環基、縮合多環基、A¹とA²、A³とA⁴が一体となって窒素原子を結合手とする縮合多環基、およびR¹～R⁵⁶で示されるアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シクロアルキル基、単環基、縮合多環基、アミノ基、およびX¹～X²のアルキレン基、およびY¹～Y⁸のアルキル基、単環基、縮合多環基に置換してもよい基の代表例としては以下に示す置換基がある。

【0028】ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等があり、シクロアルキルとしては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、1,3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2,4-シクロペンタジエ-1-イリデニル基等がある。

【0029】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロボキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロボキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロボキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等があり、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペ

ンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等がある。

【0030】アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等があり、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等がある。

【0031】アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等があり、複素環基としては、ピロール基、ピロリン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノ-5-基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキサニ-50

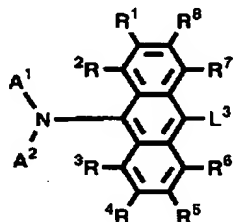
モルフォリン基等がある。

【0032】アミノ基としては、アミノ基、ビス（アセトキシメチル）アミノ基、ビス（アセトキシエチル）アミノ基、ビスアセトキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトキシブチル）アミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基、フェニルアミノ基、（3-メチルフェニル）アミノ基、（4-メチルフェニル）アミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス（4-フェノキシフェニル）アミノ基、ビス（4-ピフェニル）アミノ基、ビス〔4-（4-トリル）フェニル〕アミノ基、ビス（3-メチルフェニル）アミノ基、ビス（4-メチルフェニル）アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス〔4-（ α , α' -ジメチルベンジル）フェニル〕アミノ基等がある。

一般式 [6]



一般式 [7]



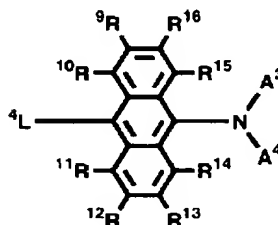
〔式中、 $\text{L}^1 \sim \text{L}^4$ は塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子を表す。 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は、前記

【0033】本発明において、一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物は例えば次のような方法で合成することが出来る。ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン中で、下記一般式〔6〕の化合物をブチルリチウムと反応させ、これを、塩化コバルト、 n -ブチルプロマイドの存在下で、下記一般式〔7〕と一般式〔8〕の化合物とともにクロスカップリングさせるか、テトラヒドロフラン中で金属マグネシウムを用いて、一般式〔6〕の化合物をグリニャール化し、一般式〔7〕と一般式〔8〕の化合物とニッケル触媒を用いて、クロスカップリングすることによって得ることが出来る。以下に、本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

一般式〔6〕、〔7〕、〔8〕

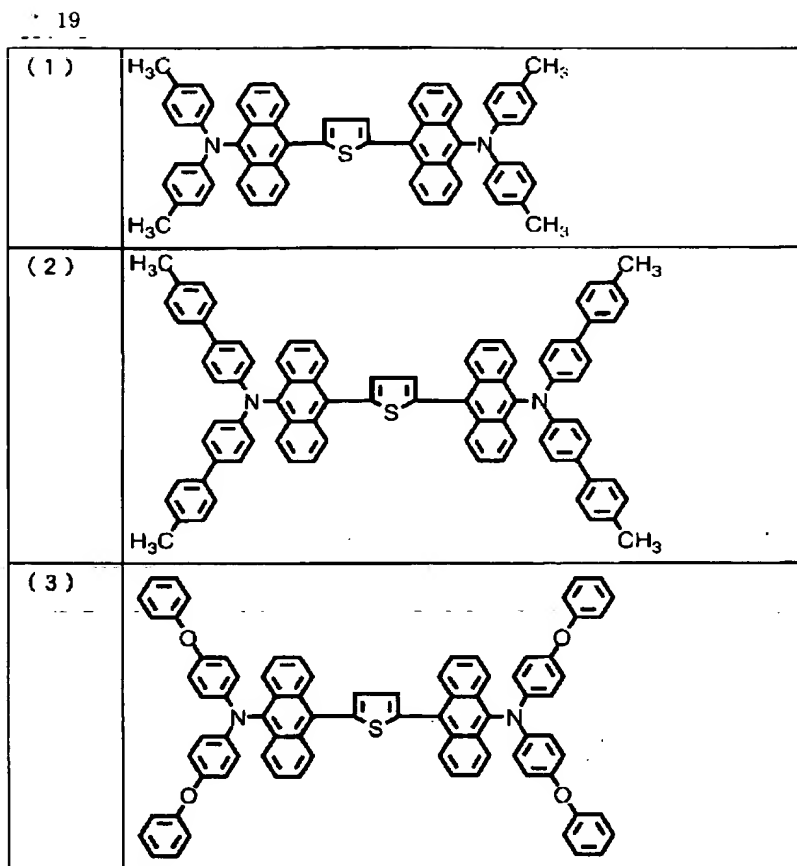
【化11】

一般式 [8]

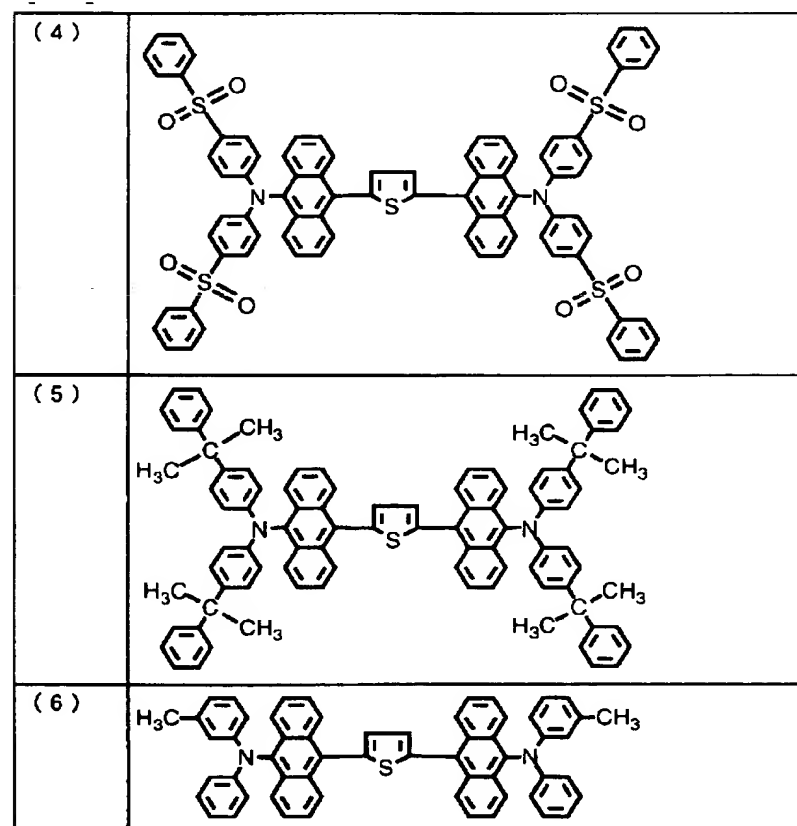


と同じである。〕

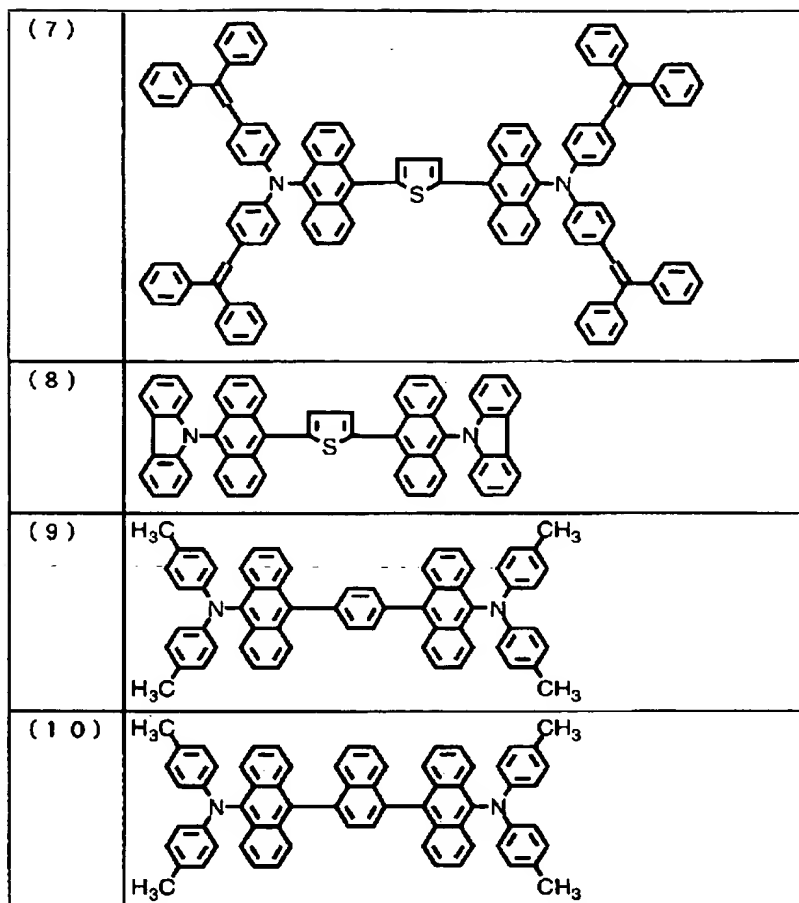
【表2】



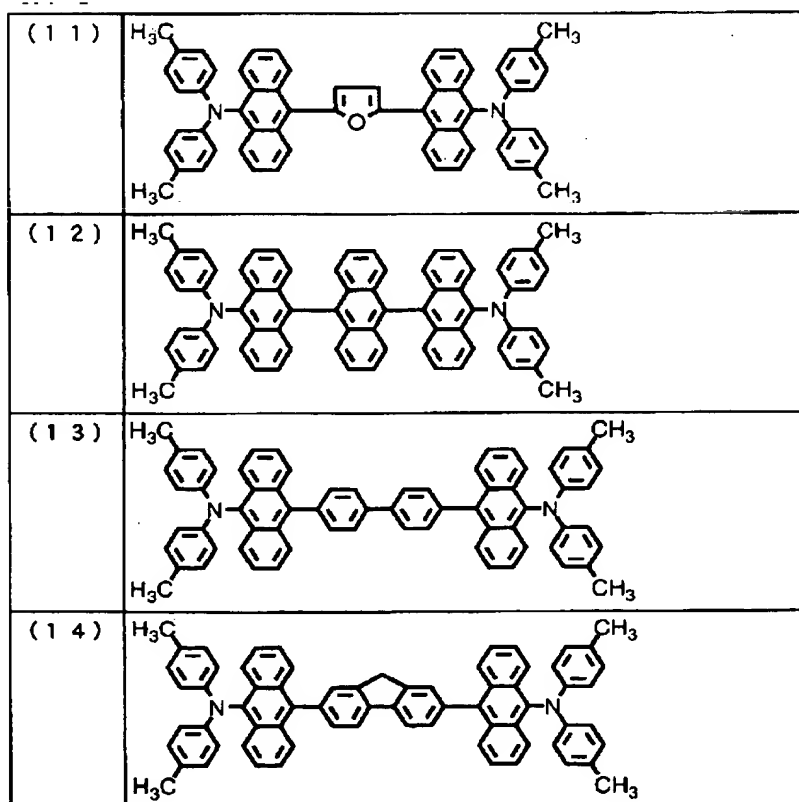
【0034】



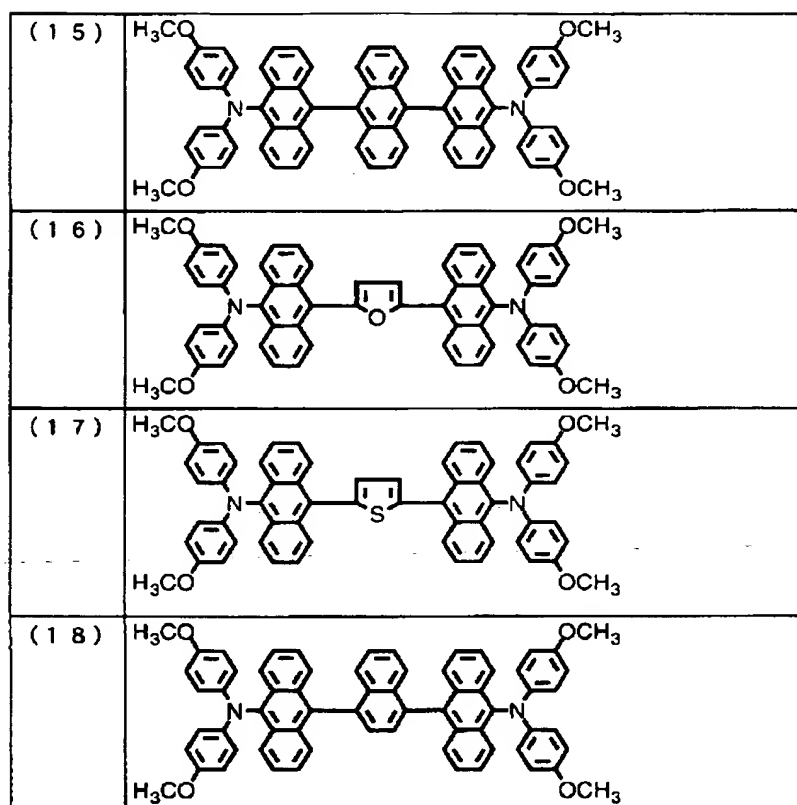
【0035】



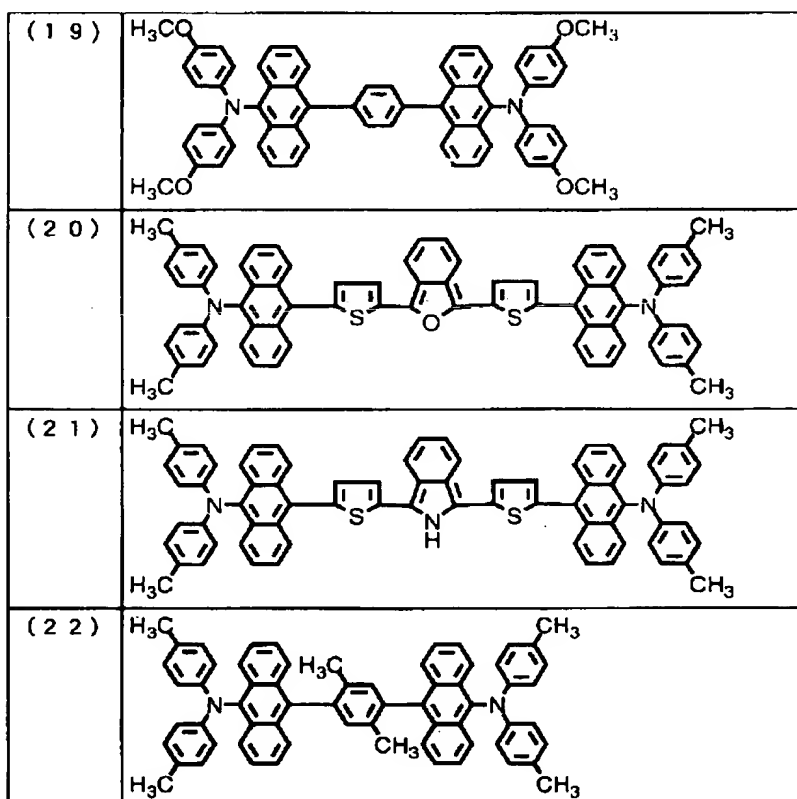
【0036】



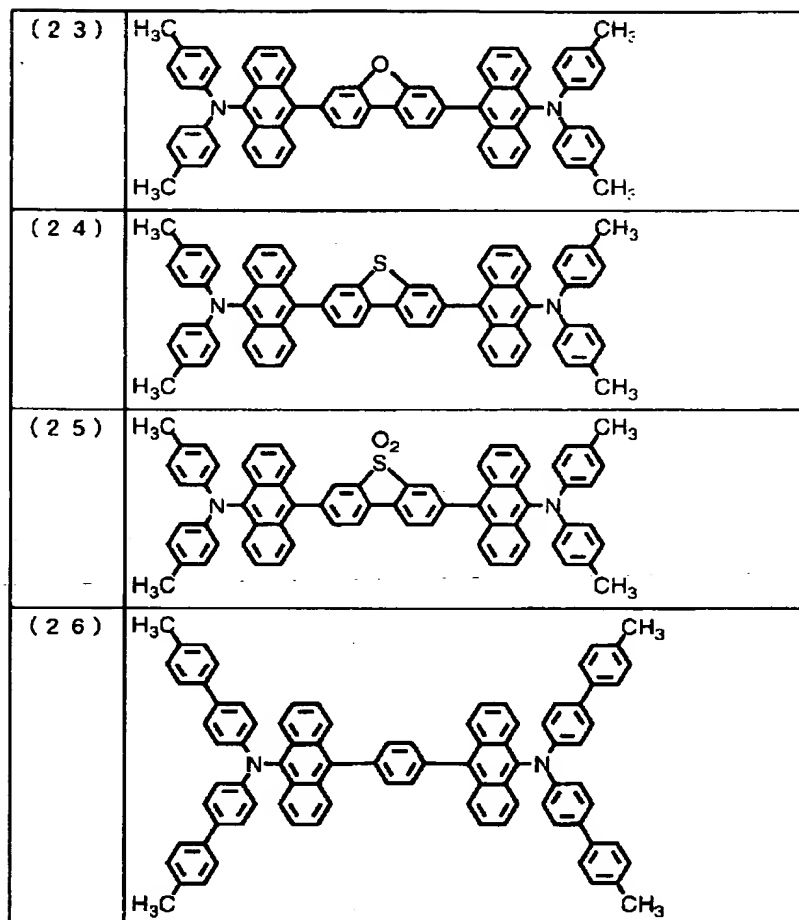
【0037】

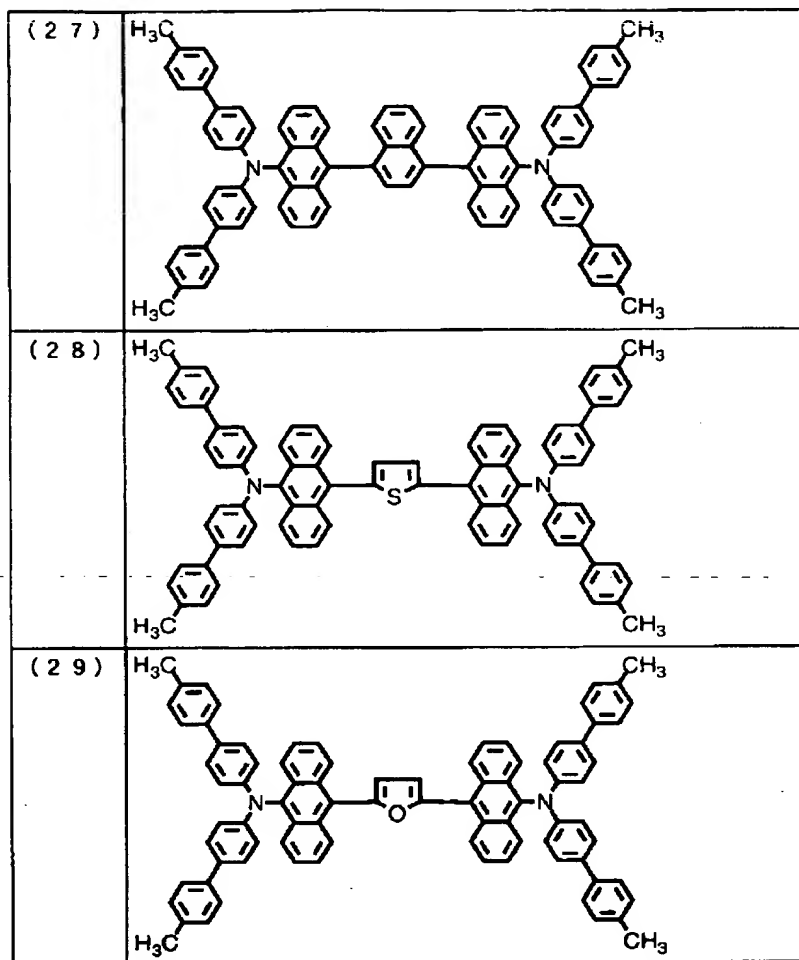


【0038】

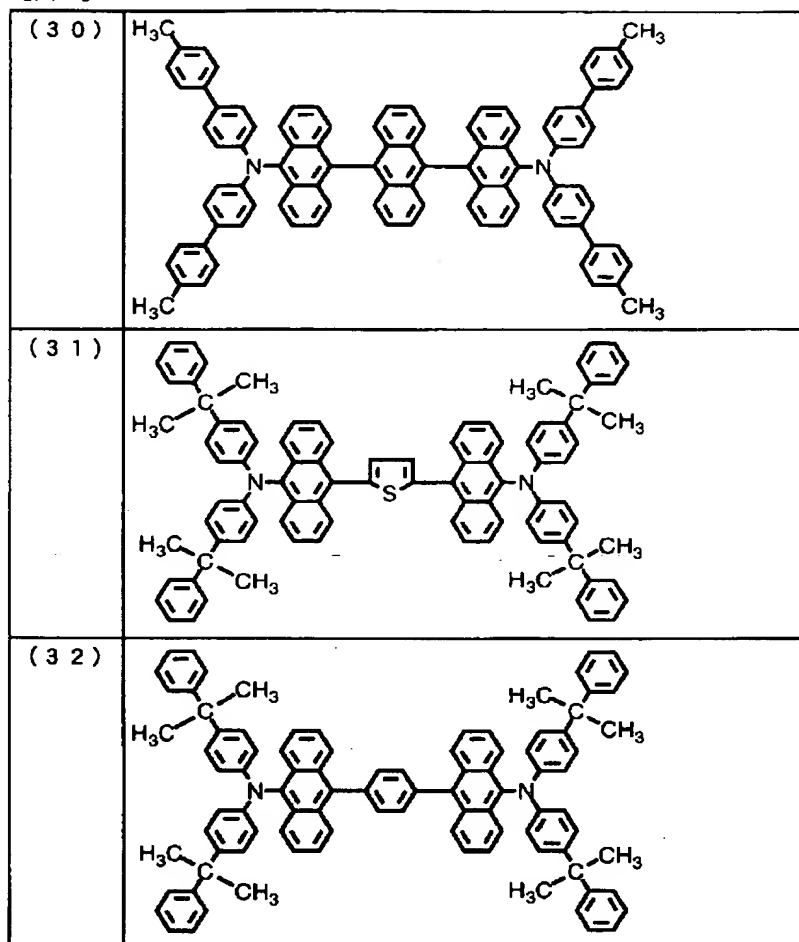


【0039】

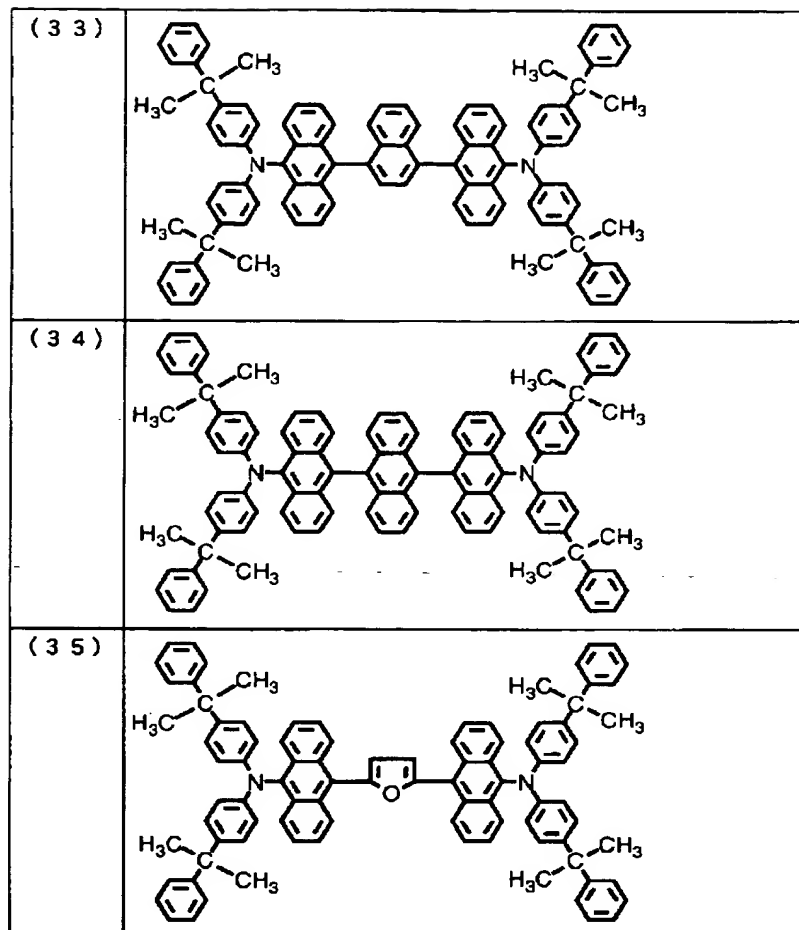




【 0 0 4 1 】

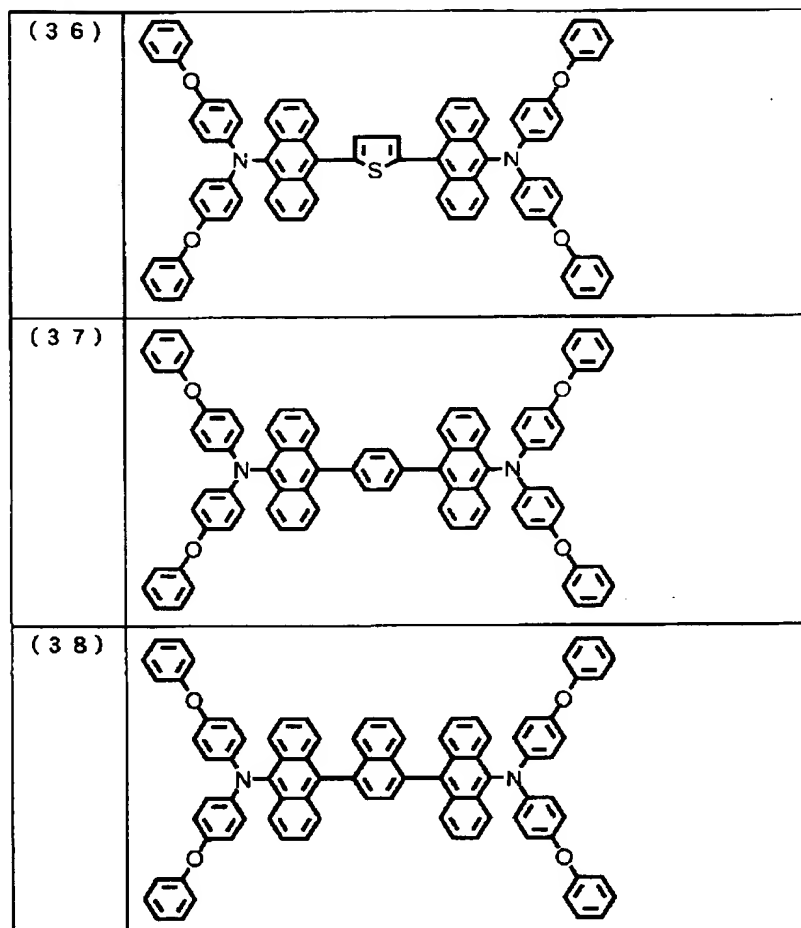


【 0 0 4 2 】

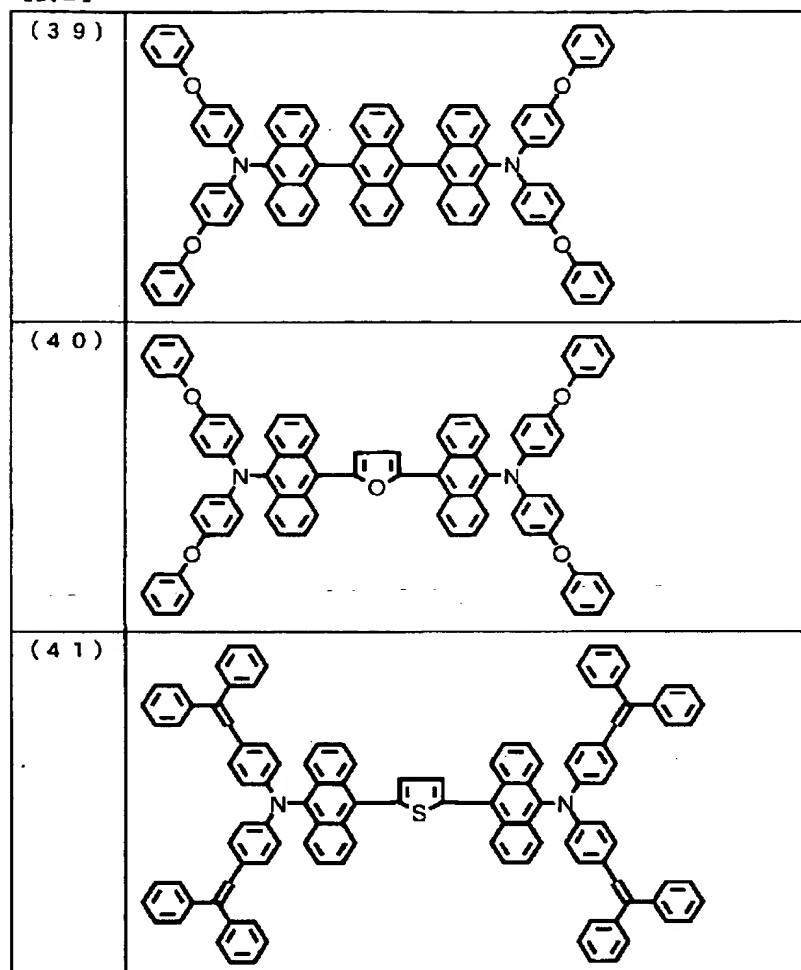


【 0 0 4 3 】

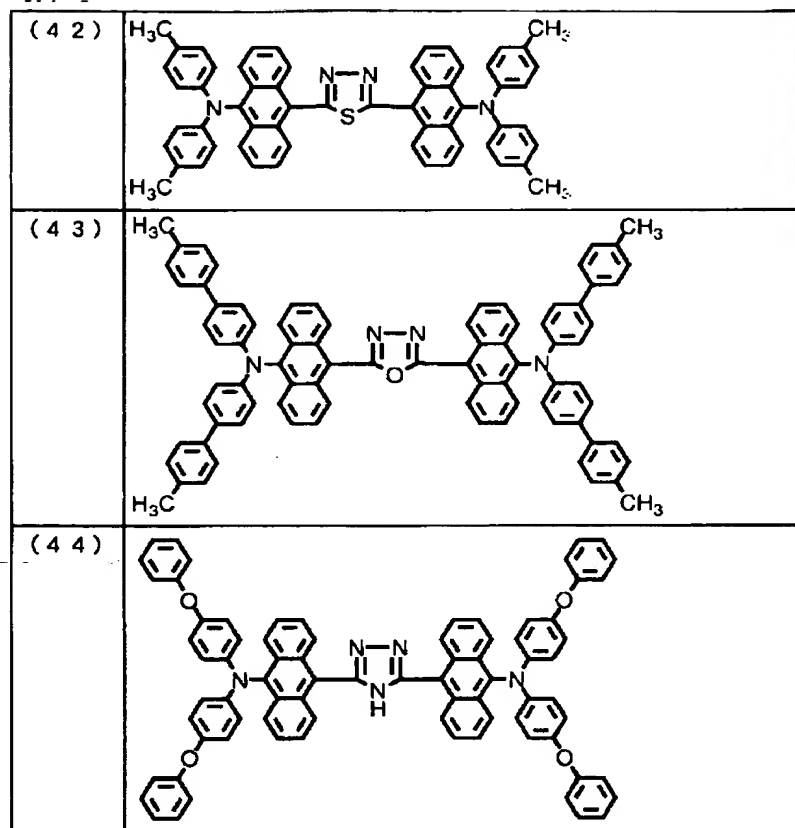
33



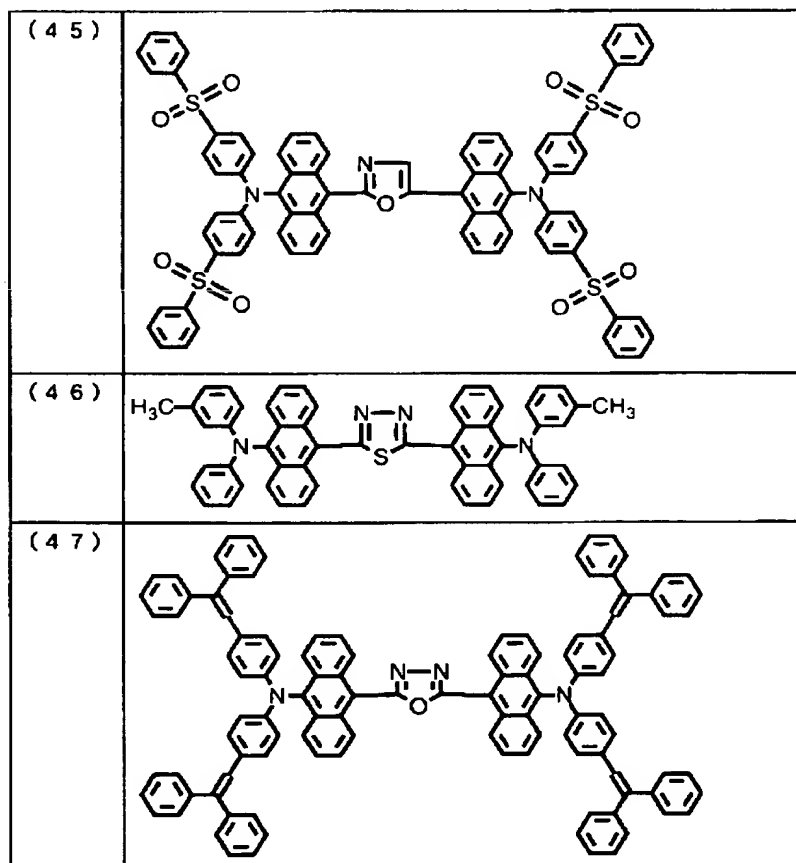
【0044】



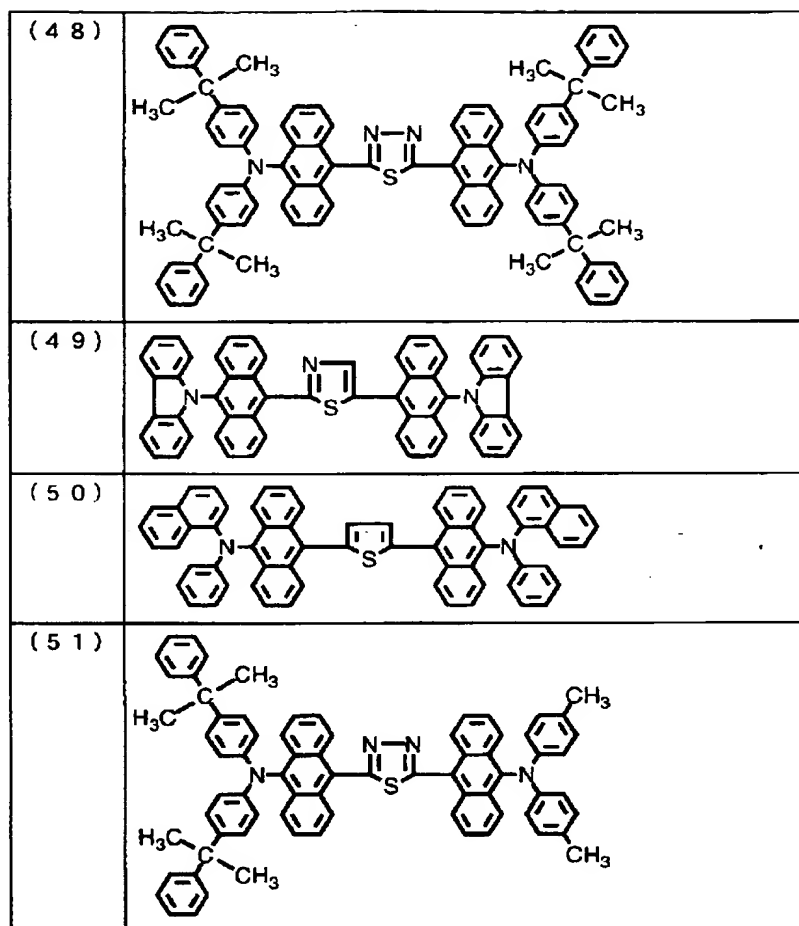
37



【0046】



【0047】



【0048】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入される能力を持つ材料であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入される能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)、の多層構成で積層した有機EL素子がある。多層型の正孔輸送層および電子輸送層は複数の層からなってもよい。本発明の一般式

[1]～[5]で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電界発光性に優れているの

で、発光材料として発光層内で使用することができる。

また、一般式[1]～[5]の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能である。

【0049】発光層のホスト材料に、ドーピング材料(ゲスト材料)として一般式[1]～[5]の化合物を使用して、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。一般式[1]～[5]の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%～50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%～10重量%の範囲が効果的である。

【0050】一般式[1]～[5]の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンフルオレノン、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジ

フェノキノン、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、および、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0051】一般式〔1〕～〔5〕をホスト材料として用い、ドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能となる。一般式〔1〕～〔5〕と共に使用されるドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0052】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0053】有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0054】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極および陰極

は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0055】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0056】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0057】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0058】正孔注入材料もしくは正孔輸送材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、

スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0059】電子注入材料もしくは電子輸送材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキンド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

【0060】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0062】化合物(1)の合成方法

テトラヒドロフラン300mlをフラスコに入れ、窒素気流下、2,5-ジブロモチオフェン4.8gを溶かした。これに、n-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)30mlをゆっくり加え、リチウム化合物を作った。さらに、9-(ジ-(p-メチルフェニル)アミノ)-10-プロモ-アントラセン10g、塩化コバルト0.10g、n-ブチルプロマイド4mlを加え、24時間、室温にて攪拌を行った。反応終了後、水を加え生じた沈殿をろ過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製を行い、黄色の粉末1.8gを得た。これを、昇華により精製した。NMR、FD-MS、IRによって化

合物の生成を確認した。

【0063】化合物(18)の合成方法

アルゴン気流下、THF200mlと、1,4-ジプロモナフタレン2.9g、グリニヤール反応用のマグネシウム0.53gをフラスコに入れ、一片のヨウ素を加え、グリニヤール化した。この反応溶液中にビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)クロライド0.8gと、THF100mlに溶解した、9-(ジ-p-メトキシフェニルアミノ)-10-プロモ-アントラセン11g、を加え、60℃にて10時間、加熱攪拌を行った。反応終了後、3%塩酸水を加え生じた沈殿をろ過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製をおこなった。得られた薄い黄色の個体3.5gを、昇華精製し、1.8gの化合物(18)を得た。NMR、FD-MS、IRによって化合物の生成を確認した。

【0064】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン(TPD)を真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(1)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着し、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 80cd/m^2 、最大発光輝度 22000cd/m^2 、5Vの時の発光効率 2.3lm/W の発光が得られた。次に 3mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が10000時間以上保持された。

【0065】実施例2~54

発光層に、化合物(1)に換え、表3で示した化合物を使用する以外は実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は表3に示す発光特性を示した。

【0066】

【表3】

45

【表 3】

実施例	化合物	5 V 発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
2	(2)	130	23000	2.4
3	(3)	130	29000	2.6
4	(4)	120	25000	2.2
5	(5)	150	24000	2.8
6	(6)	120	23000	2.5
7	(7)	110	22000	2.3
8	(8)	130	29000	2.8
9	(9)	140	24000	2.4
10	(10)	150	29000	2.1
11	(11)	140	24000	2.9
12	(12)	150	25000	2.0
13	(13)	130	24000	2.1
14	(14)	180	23000	2.3
15	(15)	130	22000	2.8
16	(16)	160	22000	2.3
17	(17)	130	23000	2.7
18	(18)	140	22000	2.5
19	(19)	130	23000	2.2
20	(20)	170	21000	2.4
21	(21)	130	29000	2.6
22	(22)	150	28000	2.2
23	(23)	130	24000	2.7
24	(24)	110	23000	2.5
25	(25)	140	29000	2.3
26	(26)	150	28000	2.1
27	(27)	130	24000	2.5

【0067】

【表 3】

実施例	化合物	5 V 発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)
28	(28)	130	22000	2.6
29	(29)	130	22000	2.2
30	(30)	180	23000	2.0
31	(31)	130	22000	2.1
32	(32)	160	23000	2.3
33	(33)	130	21000	2.8
34	(34)	140	29000	2.3
35	(35)	130	28000	2.7
36	(36)	170	24000	2.5
37	(37)	130	23000	2.0
38	(38)	150	25000	2.1
39	(39)	130	24000	2.3
40	(40)	110	23000	2.8
41	(41)	130	22000	2.8
42	(42)	160	22000	2.3
43	(43)	130	23000	2.7
44	(44)	140	22000	2.5
45	(45)	130	23000	2.2
46	(46)	170	21000	2.4
47	(47)	130	29000	2.6
48	(48)	150	28000	2.2
49	(49)	130	24000	2.7
50	(50)	110	23000	2.5
51	(51)	140	29000	2.3
52	(52)	150	28000	2.1
53	(53)	150	28000	2.1
54	(54)	130	24000	2.5

【0068】実施例 55

洗浄したITO電極付きガラス板上に化合物(13)を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および陰極は、 10^{-6}Torr の真空中で基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 $20\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $1100\text{cd}/\text{m}^2$ 、5Vの時の発光効率 $0.2\text{lm}/\text{W}$ の橙色発光が得られた。次に $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が5000時間以上保持された。

【0069】実施例 56

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(21)を蒸着し膜厚80nmの正孔注入層を作成し、次いで、Alq3を蒸着し、膜厚20nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6}Torr の真空中で、基

板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 $60\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 、5Vの時の発光効率 $0.9\text{lm}/\text{W}$ の発光が得られた。次に $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が3000時間以上保持された。

【0070】実施例 57

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を作製し、次いで、Alq3を蒸着し、膜厚20nmの発光層を得た。化合物(40)を蒸着し膜厚60nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 $80\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $4000\text{cd}/\text{m}^2$ 、5Vの時の発光効率 $0.7\text{lm}/\text{W}$ の発光が得られた。次に $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/

2以上の発光が3000時間以上保持された。

【0071】実施例58

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して、膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-メチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンと化合物(1)とを100:1の重量比で蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、Alq3を蒸着し、膜厚10nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 130cd/m^2 、最大発光輝度 12000cd/m^2 、5Vの時の発光効率 2.31lm/W の発光が得られた。次に 3mA/cm^2 の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が10000時間以上保持された。

【0072】実施例59

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4'-トリリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル

アミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)を真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、化合物(1)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)(1-フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度 $230(\text{cd/m}^2)$ 、最大発光輝度 $28000(\text{cd/m}^2)$ 、発光効率 $3.0(\text{lm/W})$ の発光が得られた。

【0073】実施例60～86

発光層に、化合物(1)に換え、表4で示した化合物を使用する以外は実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は表4に示す発光特性を示した。

【0074】

【表4】

【表 1】

実施例	化合物	5 V 発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)
60	(1)	150	22000	2.9
61	(2)	160	22000	3.2
62	(3)	180	33000	3.0
63	(4)	180	29000	3.1
64	(5)	160	33000	3.3
65	(8)	190	28000	2.8
66	(9)	140	33000	3.3
67	(10)	140	32000	2.7
68	(11)	170	32000	2.5
69	(12)	170	33000	3.0
70	(13)	150	32000	3.1
71	(14)	130	33000	3.3
72	(15)	180	31000	2.6
73	(17)	190	29000	2.8
74	(20)	160	27000	3.3
75	(22)	170	33000	2.7
76	(25)	200	32000	3.5
77	(28)	130	33000	3.2
78	(31)	160	31000	3.4
79	(32)	180	27000	2.8
80	(33)	160	25000	3.0
81	(35)	190	24000	2.9
82	(40)	190	23000	2.5
83	(41)	160	29000	2.7
84	(45)	150	28000	3.1
85	(47)	170	28000	3.1
86	(51)	130	24000	2.8

【0075】実施例 87

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(40)、Alq3、TPD、ポリカーボネート樹脂(PC-A)を3:2:3:8の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成し有機EL素子を得た。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 $12\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $1600\text{cd}/\text{m}^2$ 、5Vの時の発光効率 $0.31\text{lm}/\text{W}$ の発光が得られた。次に $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が3000時間以上保持された。

【0076】実施例 88

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 α -NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、ホスト材料としてのビス(2-メチルルー8-ヒドロキシキノリナト)(1-フェノラート)ガリウム錯体とドーピング材料としての化合物(11)とを50:1の

重量比で蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 10^{-6}Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで発光輝度 $130\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $16000\text{cd}/\text{m}^2$ 、5Vの時の発光効率 $2.31\text{lm}/\text{W}$ の発光が得られた。次に $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光が10000時間以上保持された。

【0077】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0078】

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効

率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 真木 伸一郎

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内